

## GAS SEPARATION MEMBRANE AND ITS PREPARATION

Patent number: JP2001029761

Publication date: 2001-02-06

Inventor: KOBAYASHI HARUO; HIRATSUKA SHIGEO

Applicant: ATHENE KK

Classification:

- international: **B01D67/00; B01D69/10; B01D71/02; B81B1/00; B81C5/00; C01B3/56; B01D67/00; B01D69/00; B01D71/00; B81B1/00; B81C5/00; C01B3/00; (IPC1-7): B01D71/02; B01D67/00; B01D69/10; B81B1/00; B81C5/00; C01B3/56**

- european:

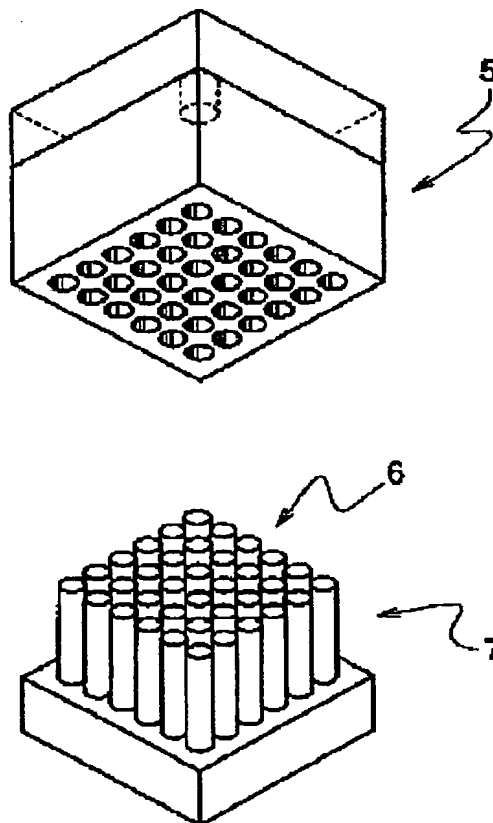
Application number: JP19990209815 19990723

Priority number(s): JP19990209815 19990723

Report a data error here

### Abstract of JP2001029761

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To enlarge surface area of a separation membrane and to improve gas permeation speed by a method wherein an uneven pattern structure is formed by a three-dimensional ultrafine processing means and a substrate of the membrane such as an inorg. porous body with a number of uneven parts by using a mold prepd. by an electric casting method based on this and the separation membrane is formed on this surface. **SOLUTION:** When a gas separation membrane is prepd., palladium, etc., is used as a raw material and the LIGA process being an example of three-dimensional ultrafine processing means used for preparation of a micromachine, etc., is used. At first, a structure with a specified uneven pattern (a female mold) is prepd. and a male mold 5 made of a metal is prepd. by using this as a casting mold and by means of electrolytic plating using nickel, etc., as a raw material. Then, a raw material such as ceramic is cast into the male mold 5 to mold a porous membrane substrate 7 with an arrangement 6 of a number of cylindrical projections. Successively, the gas separation membrane is formed on the substrate 7. Effective surface area is thereby enlarged by forming a number of uneven three-dimensional patterns on the gas separation membrane and amt. of gas permeation is increased.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-29761  
(P2001-29761A)

(43) 公開日 平成13年2月6日 (2001.2.6)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
B 0 1 D 71/02	5 0 0	B 0 1 D 71/02	4 D 0 0 6
67/00		67/00	4 G 0 4 0
69/10		69/10	
B 8 1 B 1/00		B 8 1 B 1/00	
B 8 1 C 5/00		B 8 1 C 5/00	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-209815

(22) 出願日 平成11年7月23日 (1999.7.23)

(71) 出願人 591099061

アテネ株式会社

東京都中央区銀座3丁目9番4号

(72) 発明者 小林 晴男

神奈川県藤沢市鶴沼神明3丁目2番1号

アテネ株式会社第一工場内

(72) 発明者 平塚 茂雄

神奈川県横浜市中区本牧町2-478-3

(74) 代理人 100083183

弁理士 西 良久

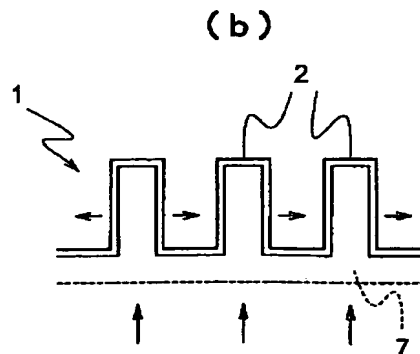
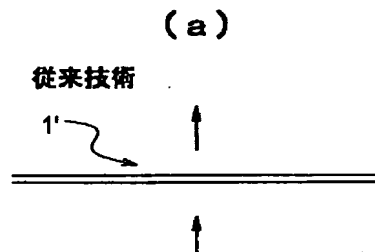
Fターム (参考) 4D006 GA41 MA03 MA06 MA31 MA40  
MC02X MC03X NA39 NA46  
NA50 PA01 PB18 PB19 PB66  
4G040 FA04 FB09 FC01 FD07 FE01

(54) 【発明の名称】 気体の分離膜およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 この発明は、水素その他の被分離気体の透過速度を早めて処理量を増大させる分離膜及びその製造方法に関する。

【解決手段】 水素その他の被分離気体を別の気体から分離するための気体の分離膜において、該分離膜に極微少な多数の凹凸パターンを形成してなるので、気体の透過速度を早めて処理量を増大させることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素その他の被分離気体を別の気体から分離するための気体の分離膜において、マイクロマシン製造または半導体製造に使われる三次元超微細加工手段として、凹凸パターン構造体（雌型）を作成し、これを基に電鍍法で作成した金型（雄型）を用いて多数の凹凸を有する無機多孔質または有機質の膜支持体を成形し、該膜支持体の表面に分離膜を形成してなり、該分離膜の表面積を広くすることにより、気体の透過速度を早めて処理量を増大せしめてなることを特徴とする気体の分離膜。

【請求項2】 前記分離膜が、水素を他の気体から分離する水素分離膜からなっており、同一の柱形状からなる多数の凸部を規則的に配列してなることを特徴とする請求項1に記載の分離膜。

【請求項3】 凹凸パターンの凸部が、横幅を数ミクロン～数百ミクロン、高さを数十～千ミクロンの範囲で設定されてなることを特徴とする請求項1または2に記載の気体の分離膜。

【請求項4】 膜支持体上に形成された分離膜が、その膜厚を膜支持体なしで使用環境に耐えられる厚みに設定され、上記膜支持体が溶剤などの除去手段で除去されてなることを特徴とする請求項1から3に記載の気体の分離膜。

【請求項5】 水素その他の被分離気体を別の気体から分離するための気体の分離膜の製造方法において、マイクロマシン製造または半導体製造に使われる三次元超微細加工手段として凹凸パターン構造体（雌型）を作成し、これを基に電鍍法で金型（雄型）を作成し、該金型を用いて多数の凹凸を有する無機多孔質または有機質の膜支持体を成形し、該膜支持体の表面に分離膜を形成してなることを特徴とする気体の分離膜の製造方法。

【請求項6】 前記分離膜が、金属膜からなるときは金属分離膜が膜支持体上に形成され、無機多孔質膜からなるときは無機多孔質支持体上にゾル溶液を塗布後にこれを焼成して形成されることを特徴とする請求項4に記載の気体の分離膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、水素その他の被分離気体の透過速度を早めて処理量を増大させる気体の分離膜、およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】高純度の水素は、化学工業におけるアンモニアやメタノールの合成に、あるいは石油精製過程や油脂の水素添加などに広く使われてきた。近年になって、半導体製造などの電子工業、冶金工業、光ファイバー製造などの分野での利用が急速な伸びを見せている。

さらに、環境問題の高まりとともに、高純度水素は、実用化が目前に迫りつつある自動車用燃料電池や水素エンジンの燃料とし大きな期待がもたれている。このように水素の利用は多方面に広がっているが、その用途に応じて要求される純度は一定ではなく、要求純度と処理量のレベルによっていくつかの方法が実用化されている。例えば、水素以外の物質を吸着除去する事によって純度を高める方法として深冷吸着法や活性炭、モレキュラーシーブ、活性アルミナなどに加圧下で不純物を吸着させる方法がある。逆に、水素だけ吸着する水素吸蔵合金に水素を吸着させ、高純度水素を得る方法も実用化されている。この発明では、水素だけを透過する膜、もしくは水素と他の物質との透過速度が大幅に異なる膜を用いて高純度水素を得る膜分離法に関わるものである。膜分離に使われる膜としては、無機多孔質膜、有機高分子非多孔質膜、パラジウムあるいはパラジウム合金などの金属膜などがある。膜分離による水素分離はそのプロセスのシンプルさやメンテナンスの面で多くの利点を持つが、その反面いくつかの問題点を抱えている。たとえば、金属膜による方法が最も高純度の水素を得ることができるが、膜を透過する水素の透過速度をあげることが難しく、また、コストも高いなどの問題がある。これらの問題は水素分離に限定されるものではなく、その他の被透過気体の分離においても同様であって、この種の技術者にとって共通の解決課題となっていた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】この発明は上記事情に鑑みて創案されたものであって、水素その他の被分離気体の分離膜の気体透過速度を早めて処理量を増大させるものである。水素その他の被分離気体の透過速度を上げるには、原理的に、①透過速度の大きな材質の膜を開発する、②膜厚を薄くする、③膜の水素透過面を大きくするなどの方法があるが、この発明では、三次元超微細凹凸構造によって膜の一定垂直断面内の気体透過面を拡大して、水素その他の被透過気体の透過性を顕著に改善することを課題としたものである。この発明は上記事情に鑑みて創案されたものであって、その主たる課題は、膜表面積を広くして水素その他の被分離気体の透過量を高めることにある。この発明の別の課題は、分離能力の低下などの他の条件を変えことなく維持しながら、分離膜の透過性を向上させることにある。

## 【0004】

【問題点を解決するための手段】上記課題を達成するために、請求項1の発明では、水素その他の被分離気体を別の気体から分離するための気体の分離膜において、マイクロマシン製造または半導体製造に使われる三次元超微細加工手段として、凹凸パターン構造体（雌型）を作成し、これを基に電鍍法で作成した金型（雄型）を用いて多数の凹凸を有する無機多孔質または有機質の膜支持体を成形し、該膜支持体の表面に分離膜を形成してな

り、該分離膜の表面積を広くすることにより、気体の透過速度を早めて処理量を増大せしめてなる、という技術的手段を講じている。また、請求項2の発明では、前記分離膜が、水素を他の気体から分離する水素分離膜からなっており、同一の柱形状からなる多数の凸部を規則的に配列してなる、という技術的手段を講じている。また、請求項3の発明では、前記凸部が、横幅を数ミクロン〜数百ミクロン、高さを数十〜千ミクロンの範囲で設定されてなる、という技術的手段を講じている。更に、請求項4の発明では、膜支持体上に形成された分離膜が、膜支持体なしで保持できる厚みに設定され、上記膜支持体が溶剤などの除去手段で除去されてなる、という技術的手段を講じている。請求項5の発明では、水素その他の被分離気体を別の気体から分離するための気体の分離膜の製造方法において、マイクロマシン製造または半導体製造に使われる三次元超微細加工手段として凹凸パターン構造体（雌型）を作成し、これを基に電鍍法で金型（雄型）を作成し、該金型を用いて多数の凹凸を有する無機多孔質または有機質の膜支持体を成形し、該膜支持体の表面に分離膜を形成してなる、という技術的手段を講じている。また、請求項6の発明では、前記分離膜が、金属膜からなるときは金属分離膜が膜支持体上に形成され、無機多孔質膜からなるときは無機多孔質支持体上にゾル溶液を塗布後にこれを焼成して形成される、という技術的手段を講じている。

#### 【0005】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の気体の分離膜およびその製造方法を水素分離膜に適用した場合の実施例について図面を参照して説明する。水素分離膜の素材にはさまざまなものがあるが、実施例の水素分離膜1は、パラジウムもしくはパラジウム合金（パラジウムと銀など）とする。そして、本実施例では、図1（b）の模式図に示すように、水素分離膜1は多数の円柱状の凸部2を有しているので、その表面積は、従来の扁平面（図1（a）参照）に比べて大幅に広く形成されることになる。水素分離膜1の前後の圧力差が同じ場合には、水素透過速度は、表面積の広さに比例するので、水素透過量が大幅に増加することになる。また、凹凸による表面積の増大は、凸部形状のアスペクト比（縦横の比率）に大きく関係するので、できるだけアスペクト比が大きいために望ましい。

【0006】この水素分離膜1を製造するために、マイクロマシン製造または半導体製造に使われる三次元超微細加工技術（手段）の一例としてLIGAプロセスを適用する実施例を説明する。近年進歩の著しいLIGAプロセスは、X線を用いるディープリソグラフィと電鍍及び成形という一連のプロセスからなる公知の超微細加工手段である。まず、ディープリソグラフィ工程では、基板上の厚く塗布されたレジストに必要パターンの描かれたX線マスクを介してX線（SR光）露光を行った

後、現像して雌型を作成する。

【0007】次に、このレジスト材雌型を鋳型としてニッケルなどを用いた電解メッキ（電鍍）により金属製の雄型5を作る（図2参照）。なお、一層の量産化が必要な場合には、この金属雄型から多数のプラスチック雌型を作り、上と同様に電鍍によって一度に多数の金属雄型を造ればよい。

【0008】次の成形工程では、金属製の雄型5にセラミックやプラスチックなど任意の材料を注入し成形を行うことになる。実施例では、成形材料にセラミックを使い多数の円柱突起配列6を有する多孔質膜支持体7の成形が行われる（図2参照）。ここで、現状のLIGA技術レベルでは、高さは数十から600ないしは1000ミクロンまで、横幅に関しては、最小加工幅は数ミクロンといわれているが、突起形状としての幅は、数ミクロンから数百ミクロンが対象となろう。ただし、加工形状に関しては、技術進歩の可能性もあり特にこの数値に限定されない。

【0009】次の工程では、この支持体7上に気体の分離膜1を形成する。すなわち、本実施例の場合、水素分離膜1は、前記多孔質セラミック支持体7上にパラジウムを用いる無電解メッキによってパラジウム膜を形成する。また、銀とパラジウムの合金膜を形成する場合には、無電解メッキによって支持体7上に二層の薄膜を形成させた後、熱処理することによって合金層を形成させることができる。なお、適当な細孔径を有する多孔質セラミック上に無電解メッキによって数ミクロン厚もしくはそれ以上の厚みのパラジウムもしくはパラジウム合金の薄膜を形成し水素分離が可能なのは公知の技術である。また、前記分離膜が無機多孔質膜からなるときは、無機多孔質支持体上にゾル溶液を塗布後にこれを焼成するなどの方法で分離膜形成を行うこともできる。その他、分離膜形成に当たっては、真空技術を含めて薄膜形成の様々な方法が対象となる。

【0010】更に、膜支持体なしでも使用環境に耐えるほどに膜厚を厚くする場合には、プラスチックなどで支持体を形成し、膜形成後に溶剤などで前記支持体を除去すれば良い。

【0011】この発明は、上記実施例に限定されるものではなく、分離膜の表面積を拡大しうる立体形状であれば適宜に用いることができる。また、前記実施例では、膜分離に使用される膜としてパラジウムあるいはパラジウム合金を用いた金属膜の場合を例示したが、用途に応じて、その他の金属や無機多孔質膜あるいは有機分離膜などの分離膜を用いることができる。また、上記実施例では、透過気体の一例として水素の場合を示したが、その他の気体の分離を行うものであってもよい。更に、上記実施例では三次元超微細加工手段の一例としてディープリソグラフィを用いた場合を示したが、これに代えて（ディープ）エッチングを用いて凹凸パターンの超微細加工

を施してもよい。

【0012】

【発明の効果】以上説明したように、この発明では、超微細加工手段によって気体分離膜に形成した多数の凹凸立体パターンにより実効表面積を拡大し、気体の透過量の顕著な増大をはかることができる。ここで、図3は、前記実施例の分離膜1が、従来の扁平な分離膜に対してどの程度の表面積の増加が見込まれるかを比較するための説明図である。すなわち、分離膜の縦横の一边aを36ミクロンとする正方形の単位面積（従来の分離膜の場合）に対して、前記実施例の分離膜1ではその中央に配される1つの凸部2の外径bを22ミクロン、内径cを14ミクロン、膜厚dを4ミクロン、高さeを300ミクロン、隣接する凸部2、2間の長さfを14ミクロンとして計算すると、約10倍の面積増加が見込まれることになる。したがって、他の条件が同じならば気体の透

過量は約10倍となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)は従来の分離膜の部分断面図、(b)は本実施例の分離膜の凹凸パターンを模式的に示す部分断面図である。

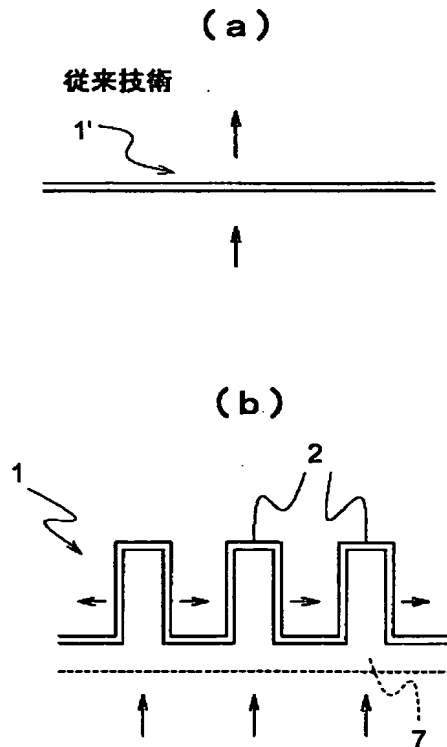
【図2】金型とセラミックスの支持体を示す斜視図である。

【図3】凸部の表面積の拡大を計算するための模式図である。

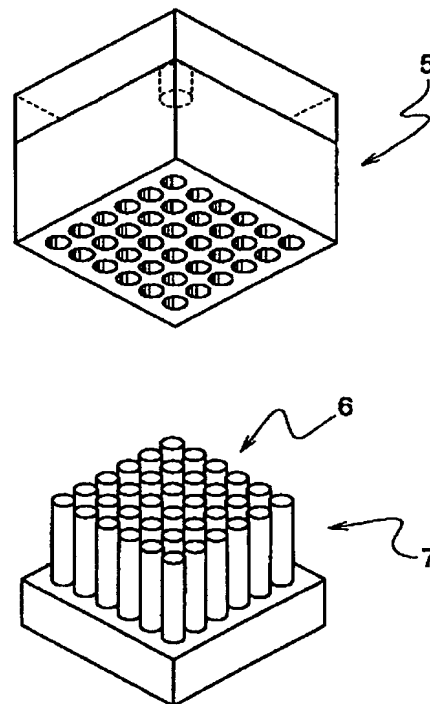
【符号の説明】

- |   |         |
|---|---------|
| 1 | 分離膜     |
| 2 | 凸部      |
| 5 | 金型      |
| 6 | 多数の円柱突起 |
| 7 | 膜支持体    |

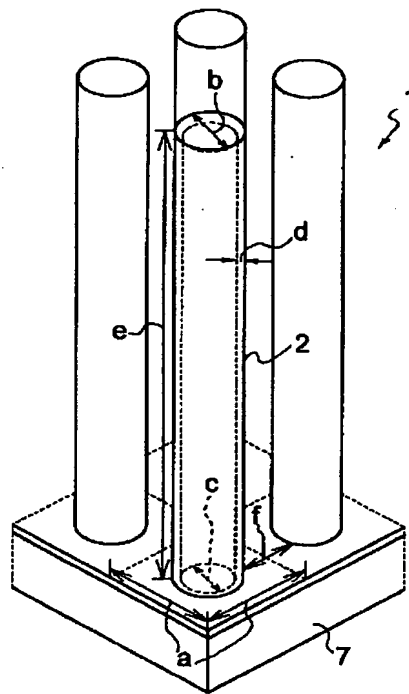
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C O 1 B 3/56

識別記号

F I

C O 1 B 3/56

テーマコード' (参考)

$$\mathbf{Z}$$